

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   8 月   8 日  
Date of Application:

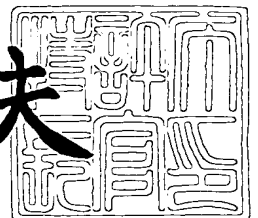
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 2 8 9 8 7 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 2 8 9 8 7 6 ]

出      願      人            旭硝子株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   9 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 4 0 4

【書類名】 特許願  
【整理番号】 20030530  
【提出日】 平成15年 8月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F214/26  
C08F210/02

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内  
【氏名】 鷲見 直子

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内  
【氏名】 相田 茂

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内  
【氏名】 船木 篤

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内  
【氏名】 淀川 正英

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内  
【氏名】 岩佐 毅

【特許出願人】  
【識別番号】 000000044  
【氏名又は名称】 旭硝子株式会社  
【代表者】 石津 進也  
【電話番号】 03-3218-5645

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2002-292367  
【出願日】 平成14年10月 4日

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-108874  
【出願日】 平成15年 4月14日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 042619  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体（A）と該テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体（A）の結晶化温度より高い結晶化温度を有する熱可塑性含フッ素重合体（B）とを、 $(A)/(B) = 99.8/0.2 \sim 1/99$ の質量比で含有することを特徴とするテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物。

**【請求項 2】**

テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体（A）と該テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体（A）の結晶化温度より  $15 \sim 150^{\circ}\text{C}$  高い結晶化温度を有する熱可塑性含フッ素重合体（B）とを、 $(A)/(B) = 99.8/0.2 \sim 10/90$ の質量比で含有することを特徴とするテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物。

**【請求項 3】**

該熱可塑性含フッ素重合体（B）がテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体である請求項 1 又は 2 に記載のテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物。

**【請求項 4】**

さらに導電性フィラーを含有する請求項 1、2 又は 3 に記載のテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物。

**【書類名】明細書****【発明の名称】** テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物**【技術分野】****【0001】**

本発明は、テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

フッ素樹脂は、耐薬品性、耐候性、耐熱性、ガスバリア性、燃料バリア性、非粘着性等に優れ、幅広い分野で用いられている。なかでもテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体（以下、E T F Eという。）は、熔融成形性に優れ、その成形物が燃料バリア性、メタノール等の浸食性液体に対する耐薬品性等に優れることから、自動車用燃料ホースの材料として検討が進められている。

**【0003】**

特に、E T F Eの層を含む多層積層体からなる燃料ホースが、種々の要求特性を満足するものとして検討されている。該燃料ホースの中で、燃料に直接接触する内層材料としては、燃料バリア性や耐薬品性に優れることからE T F Eが用いられ、一方、燃料用ホースの外層材料としては、機械的特性や耐久性に優れることからポリアミド6、ポリアミド11及びポリアミド12等のポリアミド系樹脂等の非フッ素系熱可塑性樹脂が用いられる（例えば、特許文献1を参照。）。

**【0004】**

近年、気化・透過により燃料ホースから漏洩する燃料の量に対する法規制が強化されるに伴い、現在市販され、入手可能なE T F Eよりもさらに燃料バリア性に優れるフッ素樹脂の開発が要請されている。

**【0005】**

例えば、E T F Eでは、結晶化度が高いほどガスバリア性に優れることが知られているが、結晶化度が高く、結晶化温度の高いE T F Eは、熔融成形性が充分でなく、成形物の耐ストレスクラック性等の機械的特性も充分でない（例えば、非特許文献1を参照。）。

**【0006】**

本発明者らは、E T F E等の熱可塑性フッ素樹脂において、結晶化度の高いものは、ガスバリア性に加えて、燃料バリア性にも優れることを見出し、その特性を有効に活用すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

**【0007】**

**【特許文献1】** 特開平11-320770号公報

**【非特許文献1】** 里川孝臣編「ふっ素樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社、1990年11月30日、p. 470-471, 452-456, 464-467

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明の目的は、上記問題を解決し、熔融成形性に優れ、その成形物が機械的特性及び燃料バリア性に優れるE T F E組成物を提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

本発明は、E T F E (A) と該E T F E (A) の結晶化温度より高い結晶化温度を有する熱可塑性含フッ素重合体 (B) とを、(A) / (B) = 99.8 / 0.2 ~ 1 / 99 の質量比で含有することを特徴とするE T F E組成物を提供する。

**【発明の効果】****【0010】**

本発明のE T F E組成物は、熔融成形性に優れ、その成形物が機械的特性、燃料バリア性及びガスバリア性に優れる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

## 【0011】

本発明における E T F E (A) としては、テトラフルオロエチレン (以下、T F E という。) に基づく重合単位とエチレン (以下、E という。) に基づく重合単位とを含有する共重合体である。T F E に基づく重合単位と E に基づく重合単位とのモル比は 40/60 ~ 80/20 が好ましく、50/50 ~ 70/30 がより好ましい。T F E に基づく重合単位のモル比が小さすぎると E T F E 組成物の成形物の耐熱性、耐候性、耐薬品性、ガスバリア性、燃料バリア性等が低く、T F E に基づく重合単位のモル比が大きすぎると E T F E 組成物の熔融成形性が充分でなく、E T F E 組成物の成形物の機械的強度等が低い傾向となる。この範囲にあると E T F E (A) 及び E T F E 組成物は熔融成形性に優れ、E T F E 組成物の成形物が耐熱性、耐候性、耐薬品性、ガスバリア性、燃料バリア性、機械的強度等に優れる。

## 【0012】

本発明における E T F E (A) には、T F E 及び E に基づく重合単位以外に、T F E 及び E と共重合可能な他のモノマー (a) に基づく重合単位を含有することが好ましい。

## 【0013】

T F E 及び E と共重合可能な他のモノマー (a) としては、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン (以下、C T F E という。)、ヘキサフルオロプロピレン (以下、H F P という。)、 $\text{CF}_2 = \text{CFR}^1$  (ただし、 $\text{R}^1$  は炭素数 2 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。以下同じ。)、 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^2$  (ただし、 $\text{R}^2$  は炭素数 1 ~ 8 のポリフルオロアルキル基を表す。以下同じ。)、 $\text{CF}_2 = \text{CHR}^3$  (ただし、 $\text{R}^3$  は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基を表す。以下同じ。)、 $\text{CH}_2 = \text{CFR}^2$  等のフルオロオレフィン (ただし、T F E を除く。)、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^4$  (ここで、 $\text{R}^4$  は炭素数 1 ~ 10 の酸素原子を含んでもよいペルフルオロアルキル基を表す。) 等のフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^5 \text{COX}^1$  (ここで、 $\text{R}^5$  は炭素数 1 ~ 10 の酸素原子を含んでもよい 2 価のペルフルオロアルキレン基、 $\text{X}^1$  は水酸基、炭素数 3 以下のアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。)、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^6 \text{SO}_2 \text{X}^2$  ( $\text{R}^6$  は炭素数 1 ~ 10 の酸素原子を含んでもよい 2 価のペルフルオロアルキレン基、 $\text{X}^2$  はハロゲン原子又は水酸基を表す。) 等の官能基含有のフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{OCF} = \text{CF}_2$  (ここで、 $n$  は 1 又は 2 を表す。)、ペルフルオロ (2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン)、プロピレン、ブテン等の炭化水素オレフィン (ただし、E を除く。)、酢酸ビニル、ブタン酸ビニル等の脂肪族カルボン酸ビニル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の酸無水物構造を有する重合性不飽和化合物、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル等のビニルエーテル等が挙げられる。T F E 及び E と共重合可能な他のモノマー (a) は 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

## 【0014】

T F E 及び E と共重合可能な他のモノマー (a) としては、 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^2$ 、H F P、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^4$ 、又は酸無水物構造を有する重合性不飽和化合物が好ましい。酸無水物構造を有する重合性不飽和化合物に基づく重合単位を含有すると、燃料ホース等において積層される E T F E 組成物の層とポリアミド等の熱可塑性樹脂の層とが接着性に優れる。また、上記  $\text{CH}_2 = \text{CHR}^2$  に基づく重合単位を含有すると、E T F E 組成物の成形物が機械的特性に優れる。 $\text{R}^2$  としては、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基がより好ましく、炭素数 2 ~ 4 のペルフルオロアルキル基が最も好ましい。

## 【0015】

T F E 及び E と共重合可能な他のモノマー (a) に基づく重合単位の含有量は、E T F E (A) の全重合単位に対して 0.05 ~ 20 モル% が好ましく、0.1 ~ 15 モル% がより好ましく、0.1 ~ 10 モル% が最も好ましい。T F E 及び E と共重合可能な他のモノマー (a) に基づく重合単位の含有量がこの範囲にあると、E T F E (A) の結晶化温度が 150 ~ 290 °C の範囲に制御でき、熔融成形性に優れ、E T F E 組成物の成形物が機械的特性に優れる。他のモノマー (a) が酸無水物構造を有する重合性不飽和化合物の

場合には、0.05～5モル%がより好ましく、0.05～1モル%が最も好ましい。酸無水物構造を有する重合性不飽和化合物に基づく重合単位の含有量がこの範囲にあると、積層されるETFE組成物の層はポリアミドの層との接着性が特に優れる。

#### 【0016】

本発明のETFE (A) の具体例としては、TFE、E、 $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$  及び酸無水物構造を有する重合性不飽和化合物の共重合体が好ましい。特に、 $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$  が、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF})_2\text{F}$  又は  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF})_4\text{F}$  であり、酸無水物構造を有する重合性不飽和化合物が無水イタコン酸又は無水シトラコン酸であることがより好ましい。

#### 【0017】

ETFE (A) のメルトフローレート (以下、MFRという。) は2～100 g/10分が好ましく、10～70 g/10分がより好ましい。MFRは分子量の尺度であり、MFRが大きいと分子量が小さく熔融流動性が高いことを示し、小さいと分子量が大きく熔融流動性が低いことを示す。これより小さいと熔融成形性が充分でなく、これより大きいと機械的強度や成形時の寸法安定性等が充分でない。この範囲にあると、熔融成形性に優れ、機械的強度に優れ、成形時の寸法安定性にも優れる。

#### 【0018】

ETFE (A) の結晶化温度は150～290℃が好ましく、180～280℃がより好ましく、210～240℃が最も好ましい。この範囲にあると熔融成形性に優れる。

#### 【0019】

本発明における熱可塑性含フッ素重合体 (B) としては、含フッ素オレフィンの重合体、共重合体又は含フッ素オレフィンとその他のモノマー (b) との共重合体が好ましい。

含フッ素オレフィンとしては、TFE、フッ化ビニリデン、CTFE、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CFR}^1$  等の含フッ素オレフィン等が挙げられる。含フッ素オレフィンは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0020】

その他のモノマー (b) としては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^4$  等のフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、ペルフルオロ (2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、E、プロピレン、ブテン等の炭化水素オレフィン等が挙げられる。その他のモノマー (b) は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0021】

熱可塑性含フッ素重合体 (B) の具体例としては、ETFE、TFE/HFP共重合体、TFE/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3\text{F}_7$  共重合体、CTFE/E共重合体又はTFE/フッ化ビニリデン/HFP共重合体が好ましく、ETFEがより好ましい。

#### 【0022】

熱可塑性含フッ素重合体 (B) がETFE (以下、ETFE (B) という。) である場合には、ETFE (B) におけるTFEに基づく重合単位とEに基づく重合単位とのモル比は、40/60～70/30が好ましく、50/50～65/35がより好ましい。さらに、ETFE (B) は、TFE及びEに基づく重合単位以外に、TFE及びEと共重合可能な他のモノマー (c) に基づく重合単位を含有することも好ましい。

#### 【0023】

TFE及びEと共重合可能な他のモノマー (c) としては、フッ化ビニリデン、CTFE、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CFR}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHR}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFR}^2$  等のフルオロオレフィン (ただし、TFEを除く。)、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^4$  等のフルオロビニルエーテル等が挙げられる。他のモノマー (c) は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。他のモノマー (c) としては、 $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$  が好ましく、 $\text{R}^2$  が炭素数2～4のペルフルオロアルキル基である $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$  がより好ましい。 $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$  の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$  又は  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$  がより好ましい。

#### 【0024】

TFE及びEと共重合可能な他のモノマー(c)に基づく重合単位の含有量は、ETFE(B)の全重合単位に対して0.05~10モル%が好ましく、0.1~5モル%がより好ましく、0.1~2モル%が最も好ましい。他のモノマー(c)に基づく重合単位の含有量がこの範囲であると、ETFE組成物の成形物が機械的特性、燃料バリア性に優れる。

#### 【0025】

本発明における熱可塑性含フッ素重合体(B)は、ETFE(A)の結晶化温度より高い結晶化温度を有する。熱可塑性含フッ素重合体(B)の結晶化温度は、好ましくはETFE(A)の結晶化温度より高く150℃以下の範囲である。熱可塑性含フッ素重合体(B)の結晶化温度は、より好ましくはETFE(A)の結晶化温度より、3~150℃高く、さらに好ましくは3~100℃高く、最も好ましくは3~70℃高い。結晶化温度がこの範囲にあるとETFE(A)と熱可塑性含フッ素重合体(B)との混合が容易で、得られたETFE組成物の成形物が燃料バリア性に優れる。

#### 【0026】

熱可塑性含フッ素重合体(B)の結晶化温度は、含有される含フッ素オレフィン、他のモノマー(c)に基づく重合単位の組成により影響を受けるので、組成を適切に選択して結晶化温度を調整する。例えば、ETFEにおいては、TFEに基づく重合単位とEに基づく重合単位のモル比を50/50に近づけるほど結晶化温度が高くなる。また、他のモノマー(c)に基づく重合単位の含有量を少なくするほど、結晶化温度が高くなる。TFE/HFP共重合体、TFE/CF<sub>2</sub>=CFOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>共重合体及びTFE/フッ化ビニリデン/HFP共重合体においては、TFEに基づく重合単位の含有量を高くするほど結晶化温度が高くなる。また、CTFE/E共重合体においては、CTFEに基づく重合単位とEに基づく重合単位のモル比を50/50に近づけるほど結晶化温度が高くなる。

熱可塑性含フッ素重合体(B)のMFRは特に限定されるものではないが、0.1~150g/10分が好ましく、5~100g/10分がより好ましい。この範囲にあるとETFE(A)と熱可塑性含フッ素重合体(B)との混合が容易で、得られたETFE組成物の成形物が燃料バリア性に優れる。

#### 【0027】

ETFE(A)及び熱可塑性含フッ素重合体(B)の製造方法は特に限定されるものではなく、一般に用いられているラジカル重合開始剤を用いる重合方法が用いられる。重合方法の例としては、塊状重合、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合、水性媒体及び必要に応じて適当な有機溶剤を使用する懸濁重合、水性媒体及び乳化剤を使用する乳化重合が挙げられるが、溶液重合が最も好ましい。

#### 【0028】

ラジカル重合開始剤としては、半減期が10時間である分解温度が0℃~100℃であるものが好ましく、20~90℃であるものがより好ましい。具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の非フッ素系ジアシルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル、(Z(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COO)<sub>2</sub>(ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、pは1~10の整数である。)で表される化合物等の含フッ素ジアシルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。

#### 【0029】

また、本発明において、ETFE(A)及び熱可塑性含フッ素重合体(B)のMFRを制御するために、連鎖移動剤を使用することも好ましい。連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール、1,3-ジクロロ-1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボ

ン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボンが挙げられる。また、エステル基、カーボネート基、水酸基、カルボキシ基、カルボニルフルオリド基等の官能基を有する連鎖移動剤を用いるとポリアミド等の熱可塑性樹脂との反応性を有する官能基が分子末端に導入され、積層される E T F E 組成物の層と熱可塑性樹脂の層とが接着性に優れるので好ましい。該連鎖移動剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、酢酸、エチレンカーボネート、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

#### 【0030】

本発明において重合条件は特に限定されず、重合温度は 0 ~ 100℃ が好ましく、20 ~ 90℃ がより好ましい。重合圧力は 0.1 ~ 10 MPa が好ましく、0.5 ~ 3 MPa がより好ましい。重合時間は 1 ~ 30 時間が好ましい。

#### 【0031】

本発明の E T F E 組成物は、E T F E (A) と熱可塑性含フッ素重合体 (B) とを、(A) / (B) = 99.8 / 0.2 ~ 1 / 99 の質量比で含有する。好ましくは (A) / (B) = 99.8 / 0.2 ~ 10 / 90 であり、より好ましくは (A) / (B) = 99 / 1 ~ 10 / 90 であり、さらに好ましくは 95 / 5 ~ 10 / 90 であり、最も好ましくは 85 / 15 ~ 15 / 85 である。熱可塑性含フッ素重合体 (B) の比率があまりに少ないと燃料バリア性が充分でなく、あまりに多いと E T F E 組成物の溶融成形性やその成形物の機械的特性が低い傾向となる。この範囲にあると E T F E 組成物は溶融成形性に優れ、その成形物が燃料バリア性及び機械的特性に優れる。

#### 【0032】

本発明の E T F E 組成物の製造方法としては、特に限定されるものでなく、一般に用いられる混合方法を用いて E T F E (A) と熱可塑性含フッ素重合体 (B) とを混合することが好ましい。混合方法としては、溶融混練機を用いて溶融した E T F E (A) に熱可塑性含フッ素重合体 (B) を攪拌下に添加する方法、E T F E (A) と熱可塑性含フッ素重合体 (B) とをあらかじめ混合した後 1 軸又は 2 軸押出し機を用いて混練する方法等が挙げられる。特に、押出し機を用いる混合方法が簡便で好ましい。混合に用いる E T F E (A) 及び熱可塑性含フッ素重合体 (B) の形態は、特に限定されるものでなく、ペレット、ビーズ、粉末等が用いられる。

#### 【0033】

本発明の E T F E 組成物には、さらに導電フィラー (C) が含有されることが好ましい。該導電性フィラー (C) としては、窒素吸着比表面積が 50 ~ 1000 m<sup>2</sup> / g であり、かつジブチルфтаレート (以下、DBP という。) 吸収量が 100 ml / 100 g ~ 1000 ml / 100 g である炭素系導電性フィラーであることが好ましい。さらに、窒素吸着比表面積が 60 ~ 600 m<sup>2</sup> / g であり、かつ DBP 吸収量が 150 ~ 1000 ml / 100 g である炭素系導電性フィラーがより好ましい。窒素吸着比表面積が 50 m<sup>2</sup> / g 未満であると導電性が低く、1000 m<sup>2</sup> / g より大きいと導電性フィラーが凝集し成形品の表面平滑性が失われる傾向となる。DBP 吸収量は 100 ml / 100 g 未満であると導電性が低く、1000 ml / 100 g より大きいと成形品の表面平滑性が失われる。この範囲にあると導電性が高く、成形品が表面平滑性に優れる。

#### 【0034】

炭素系導電性フィラーの具体例としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。カーボンナノチューブは中空炭素マイクロファイバーとも呼ばれる。

#### 【0035】

カーボンナノチューブ及びカーボンナノホーンとしては、直径が 3.5 ~ 70 nm であり、アスペクト比が 5 ~ 200 であることが好ましく、直径が 5 ~ 60 nm であり、アスペクト比が 5 ~ 200 であることがより好ましく、直径が 10 ~ 55 nm であり、アスペクト比が 10 ~ 100 であることが最も好ましい。この範囲にあると成形品が表面平滑性に優れる。

#### 【0036】



カーボンブラックの平均粒子径は3.5~70 nmが好ましく、5~50 nmがより好ましく、10~40 nmが最も好ましい。この範囲にあると成形品が表面平滑性に優れる。

#### 【0037】

炭素系導電性フィラーの体積固有抵抗率は、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ がより好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ が最も好ましい。

#### 【0038】

本発明のETFE組成物において、導電性フィラー(C)の含有量は、ETFE(A)と熱可塑性含フッ素重合体(B)の合計量に対して0.1~15質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましい。導電フィラー(C)の含有量がこの範囲にあると、導電性に優れ、引張り伸度に優れ、耐衝撃性にも優れる。本発明のETFE組成物を成形して得た成形物の体積固有抵抗率は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ がより好ましい。

#### 【0039】

本発明のETFE組成物には、その他に種々の添加剤が含有されることも好ましい。添加剤としては、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維などの充填剤、金属酸化物等の帯電防止剤、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等の接着付与剤などが挙げられる。

本発明のETFE組成物において、ETFE(A)と熱可塑性含フッ素重合体(B)との含有量は、合計で80質量%以上が好ましく、84質量%以上がより好ましい。

#### 【0040】

本発明のETFE組成物が、熔融成形性に優れ、かつその成形物が燃料バリア性及び機械的特性に優れる理由は、必ずしも明確ではないが以下のように考えられる。ETFE(A)は、熔融成形性及び機械的特性に優れる。一方、熱可塑性含フッ素重合体(B)は、ETFE(A)より結晶化度が高く、特に燃料バリア性に優れる。本発明のETFE組成物は、ETFE(A)と熱可塑性含フッ素重合体(B)とを、特定の比率で含有することにより、これまで困難であった、ETFE(A)の優れた熔融成形性及び機械的特性と、熱可塑性含フッ素重合体(B)の著しく優れた燃料バリア性との両立を達成できたものと考えられる。

#### 【実施例】

##### 【0041】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、ETFE(A)及び熱可塑性含フッ素重合体(B)の組成、融点、MFR、MIT折り曲げ試験及び燃料透過係数は、以下の方法で測定した。

〔組成〕ETFE(A)及び熱可塑性含フッ素重合体(B)中の各重合単位のもル比は、フッ素含有量分析、熔融下の $^1\text{H}$ -NMR分析、及び赤外吸収スペクトル分析により決定した。

##### 【0042】

〔結晶化温度(単位:℃)〕示差走査熱量分析計(セイコー電子社製)を用い、乾燥空気流通下に300℃で10分保持したのち10℃/分の速度で降温したときの結晶化ピークを記録し、極大値に対応する温度を結晶化温度とした。

〔MFR(単位:g/10分)〕メルトインデクサー(東洋精機社製)を用い、温度297℃、荷重5kg下に、直径2mm、長さ8mmのノズルから単位時間(10分間)に流出するETFE(A)又は熱可塑性含フッ素重合体(B)の質量(g)を測定し、MFRとした。

##### 【0043】

〔MIT折り曲げ試験(単位:回)〕ASTM D2176に準じて測定した。幅12.5mm、長さ130mm、厚さ0.23mmの試験片をMIT測定機(東洋精機社製)に装着し、荷重1.25kg、折り曲げ角度は左右ともに135度、折り曲げ速度は17

5回/分の条件下に試験片を屈曲させ、試験片が切断するまでの回数を測定した。この試験は屈曲疲労性試験であり、回数が多いほど耐クラック性が優れていることを示す。

【0044】

〔燃料透過係数(単位:  $\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ )〕 JIS Z-0208に規定されているカップ法に準拠してETFE(A)又は熱可塑性含フッ素重合体(B)の燃料透過係数を測定した。燃料のE10(イソオクタン:トルエン:エタノール=45:45:10体積比)の9.5~10gを透過面積 $28.26 \text{ cm}^2$ のカップに入れ、熱プレス成形して得た厚さ $100 \mu\text{m}$ のETFE(A)又は熱可塑性含フッ素重合体(B)のフィルムでカップ上部を覆い、 $60^\circ\text{C}$ で10日間保持した後の質量減少量を測定し、燃料透過係数を算出した。燃料透過係数が低いほど燃料バリア性に優れることを示す。

【0045】

〔体積固有抵抗率(単位:  $\Omega \cdot \text{cm}$ )〕 JIS K7194に規定される4探針法に準拠して、ETFE組成物を成形して得た成形物の体積固有抵抗率を測定した。幅80mm、長さ50mm、厚さ1mmの試験片を抵抗率測定器(ダイヤインスツルメンツ社製Loresta-AP)を用いて体積固有抵抗率を測定した。体積固有抵抗率が低いほど導電性に優れることを示す。

【0046】

〔窒素吸着比表面積( $\text{m}^2 / \text{g}$ )〕 JIS K6217のC法に準拠して測定した。

【0047】

〔DBP吸収量( $\text{ml} / 100 \text{ g}$ )〕 JIS K6217のA法に準拠して測定した。

【0048】

〔合成例1(ETFE(A1)の合成)〕

内容積が94リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブを脱気し、ペルフルオロペンチルジフルオロメタンの69.7kg、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CHClF}$ (旭硝子社製AK225cb、以下、AK225cbという。)の22.3kg、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ の528g、TFEの13.3kg、Eの456gを圧入し、オートクレーブ内を $66^\circ\text{C}$ に昇温した。このとき圧力は1.49MPaであった。重合開始剤としてtert-ブチルペルオキシピバレートの19gを仕込み、重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにTFE/E=60/40のモル比のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込むTFEとEの合計モル数に対して3モル%に相当する量の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ と0.3モル%に相当する量の無水イタコン酸を連続的に仕込んだ。重合開始の5.6時間後、モノマー混合ガスが11.5kg仕込まれた時点で、オートクレーブ内温を室温まで冷却するとともに重合層内の圧力を常圧までパージした。得られたスラリ状のETFE(A1)を、水100kgを仕込んだ300Lの造粒槽に投入し、攪拌しながら $105^\circ\text{C}$ まで昇温し溶媒を留出除去して造粒した。得られた造粒物を $135^\circ\text{C}$ で3時間乾燥することにより、ETFE(A1)の造粒物(A1)の12.2kgが得られた。

【0049】

ETFE(A1)の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位/無水イタコン酸に基づく重合単位のモル比で58.2/38.4/3.1/0.3であった。結晶化温度は $221^\circ\text{C}$ 、MFRは20.5g/10分であった。ETFE(A1)を成形して得たフィルムの燃料透過係数は $3.7 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、MIT折り曲げ回数は126000回であった。

【0050】

〔合成例2(ETFE(A2)の合成)〕

内容積が94リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブを脱気し、ペルフルオロペンチルジフルオロメタンの55.2kg、AK225cbの11.4kg、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ の108g、HEPの18.0kg、TFEの10.3kg、Eの352gを圧入し、オートクレーブ内を $66^\circ\text{C}$ に昇温した。このとき圧力は1.63MPaであった。重合開始剤としてtert-ブチルペルオキシピバレートの28gを仕込み

、重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにTFE/E=60/40のモル比のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込むTFEとEの合計モル数に対して0.4モル%に相当する量の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ と0.3モル%に相当する量の無水イタコン酸を連続的に仕込んだ。重合開始の5.0時間後、モノマー混合ガスが5.4kg仕込まれた時点で、オートクレーブ内温を室温まで冷却するとともに重合層内の圧力を常圧までパージした。得られたスラリ状のETFE(A2)を用いる以外は例1と同様に造粒して、ETFE(A2)の造粒物(A2)の5.5kgを得た。

#### 【0051】

ETFE(A2)の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ に基づく重合単位/無水イタコン酸に基づく重合単位のモル比で58.1/37.9/3.2/0.6/0.2であった。結晶化温度は218℃、MFRは23.0g/10分であった。ETFE(A2)を成形して得たフィルムの燃料透過係数は $4.0\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、MIT折り曲げ回数は88000回であった。

#### 【0052】

[合成例3(熱可塑性含フッ素重合体(B1)の合成)]

内容積が94リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブを脱気し、ペルフルオロベンチルジフルオロメタンの71.0kg、AK225cbの27.3kg、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ の150g、TFEの12.6kg、Eの752gを圧入し、オートクレーブ内を66℃に昇温した。このとき圧力は1.53MPaであった。重合開始剤としてtert-ブチルペルオキシピバレートの9gを仕込み、重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにTFE/E=51/46のモル比のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込むTFEとEの合計モル数に対して0.7モル%に相当する量の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ を連続的に仕込んだ。重合開始の5.7時間後、モノマー混合ガスが11.5kg仕込まれた時点で、オートクレーブ内温を室温まで冷却するとともに重合層内の圧力を常圧までパージした。得られたスラリ状の熱可塑性含フッ素重合体(B1)を用いる以外は例1と同様に造粒して、熱可塑性含フッ素重合体(B1)の造粒物(B1)の12.5kgを得た。

#### 【0053】

熱可塑性含フッ素重合体(B1)の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位のモル比で53.7/45.6/0.7であった。熱可塑性含フッ素重合体(B1)の結晶化温度は255℃、MFRは40.5g/10分であった。

#### 【0054】

[合成例4(熱可塑性含フッ素重合体(B2)の合成)]

重合中に、無水イタコン酸を仕込まない以外は合成例1と同様にして重合及び造粒操作を行い、熱可塑性含フッ素重合体(B2)の造粒物(B2)の12.1kgを得た。熱可塑性含フッ素重合体(B2)の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位のモル比で58.5/38.2/3.3であった。熱可塑性含フッ素重合体(B2)の結晶化温度は225℃、MFRは25.5g/10分であった。熱可塑性含フッ素重合体(B2)を成形して得たフィルムの燃料透過係数は $3.2\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、MIT折り曲げ回数は75000回であった。

#### 【0055】

[実施例1]

造粒物(A1)の90質量部と造粒物(B1)の10質量部とをドライブレンドした後、2軸押し出し機を用いて温度260℃、滞留時間2分で熔融混練し、ETFE組成物1のペレット1を作成した。ETFE組成物1の結晶化温度は222℃であった。ペレット1を成形して得たフィルムの燃料透過係数は $2.6\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、MIT折り曲げ回数は156000回であった。

#### 【0056】

## 【実施例 2】

造粒物 (A1) に代えて造粒物 (A2) を用いる以外実施例 1 と同様にして E T F E 組成物 2 のペレット 2 を作成した。E T F E 組成物 2 の結晶化温度は 220℃であった。ペレット 2 を成形して得たフィルムの燃料透過係数は  $2.9 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、MIT 折り曲げ回数は 96000 回であった。

## 【0057】

## 【実施例 3】

造粒物 (A1) の 20 質量部と造粒物 (B2) の 80 質量部とをドライブレンドした後、一軸押出し機を用いて 280℃、滞留時間 5 分で熔融混練し、E T F E 組成物 3 のペレット 3 を作成した。E T F E 組成物 3 の結晶化温度は 225℃であった。ペレット 3 を成形して得たフィルムの燃料透過係数は  $3.2 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 、MIT 折り曲げ回数は 103000 回であった。

## 【0058】

## 【実施例 4】

造粒物 (A1) の 17 質量部、造粒物 (B2) の 70 質量部及びカーボンブラック（デンプンブラック、窒素吸着比表面積  $71 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸収量  $160 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、電気化学工業社製）の 13 質量部とをドライブレンドした後、二軸押出し機を用いて 260℃、滞留時間 2 分で熔融混練し、E T F E 組成物 4 のペレット 4 を作成した。E T F E 組成物 4 の結晶化温度は 225℃であった。ペレット 4 を成形して得たフィルムの燃料透過係数は  $2.3 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  であった。得られたフィルムの体積固有抵抗率は、 $3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

## 【0059】

## 【実施例 5】

造粒物 (A1) の 20 質量部、造粒物 (B2) の 77 質量部及びカーボンナノチューブ（窒素吸着比表面積  $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸収量  $450 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、ILJIN 社製）の 3 質量部とをドライブレンドした後、二軸押出し機を用いて 260℃、滞留時間 2 分で熔融混練し、E T F E 組成物 4 のペレット 4 を作成した。E T F E 組成物 4 の結晶化温度は 225℃であった。ペレット 4 を成形して得たフィルムの燃料透過係数は  $2.5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  であった。得られたフィルムの体積固有抵抗率は、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0060】

本発明の E T F E 組成物の用途としては、ホース、フィルム、タンク等の、成形物が挙げられる。また、本発明の E T F E 組成物の層とポリアミド等の熱可塑性樹脂の層を含有する多層積層体が好ましい。

用途の具体的例としては、自動車用燃料用ホース、自動車用燃料用タンク、産業用ホース及びタンク、食品用ホース、耐候性フィルム、耐薬品性ライニング等が挙げられる。特に、本発明の E T F E 組成物は、その成形物が機械的特性、燃料バリア性及びガスバリア性に優れることから、燃料バリア性が要求される自動車用燃料用ホース、自動車用燃料用タンクの用途に極めて有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】溶融成形性に優れ、その成形物が機械的特性及び燃料バリア性に優れるテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物の提供。

【解決手段】テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体（A）とテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体（A）の結晶化温度より高い結晶化温度を有する熱可塑性含フッ素重合体（B）とを、（A）／（B）＝99．8／0．2～1／99の質量比で含有するテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体組成物。

【選択図】なし



特願 2 0 0 3 - 2 8 9 8 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 0 4 4 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    9 月    6 日  
    [変更理由]            新規登録  
            住    所        東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号  
            氏    名        旭硝子株式会社
  
2. 変更年月日            1 9 9 9 年 1 2 月 1 4 日  
    [変更理由]            住所変更  
            住    所        東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号  
            氏    名        旭硝子株式会社